GUEZOURI Aek – lycée Maraval – Oran

I - مـراجعة

I - الأكسدة والإرجـاع

المؤكسد : هو فرد كيميـائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .

شاردة البرمنغنات عبارة عن مؤكسد ؛

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

شاردة ثنـائي الكرومـات عبارة عن مؤكسد ؛

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 6\,e^- + 14\,H^+_{(aq)} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$$

المرجع : هو فرد كيميـائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .

ذرة التوتيـاء (Zn) :

$$Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$$

شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+})

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

الثنائيات مرجع / مؤكسد

الثنائية مرجع / مؤكسد هي المجموعة المتشكلة من مؤكسد ومرجعه المرافق ، نكتبها اصطلاحا بالشكل : Ox / Red
حيث Ox هو المؤكسد (Oxydant) و Red هو المرجع (Réducteur) .

أمثلة :

$MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

$I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$

$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$

$Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$

$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$

$Al^{3+}_{(aq)} / Al_{(s)}$

$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$

$O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)}$

بصفة عـامة نكتب المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية Ox / Red بالشكل : $Ox + n\,e^- = Red$

كيف نكتب معادلة نصفية إلكترونية للأكسدة أو للإرجـاع ؟

مثال : المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

1 – نكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$$

2 – في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأكسجين بالماء (H_2O) ، فنكتب :

$$Mn0_4{}^-{}_{(aq)} \;=\; Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

3 - في الأوساط الحامضية نحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بالبروتونات (H^+) ، فنكتب :

$$MnO_4{}^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} \;=\; Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

4 - نحقق انحفاظ الشحنة بواسطة الإلكترونات ، وبما أن MnO_4^- مؤكسد ، فهو يكتسب الإلكترونات ، وبالتالي نضيف خمسة إلكترونات من جهة اليسار.

في حالة مرجع نضيف الإلكترونات من جهة اليمين ، لأن المرجع يفقد الإلكترونات .

وأخيرا نكتب :

$$MnO_4{}^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} + 5\,e^- \;=\; Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة – إرجــاع

هو التفاعل الذي يَحدُث فيه انتقـال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد اللذين يشكلان الثنائية Ox/Red.

مثــال : تفاعل محلول مــائي لفوق منغنات البوتــاسيوم مع محلول كبريتات الحديد (II) في وسط حــامضي .

نحدّد أولا الثنائيتين Ox/Red .

برمنغنات البوتــاسيوم (K^+, MnO_4^-) ، حيث K^+ شاردة غير فعَالة ، لكن لماذا غير فعّالة ؟ نعلم أن ذرة البوتاسيوم K مرجع قوي ، أي تفقد بسهولة الإلكترون الوحيد الموجود في الطبقة الخارجية (يوجد عنصر البوتاسيوم في العمود الأول من جدول التصنيف الدوري) .

لهذا تكون شاردة البوتاسيوم مؤكسدا ضعيفا ، وبالتالي اعتبرناها شاردة غير فعالة ، أي أن الشاردة K^+ تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترونا .

أكاد أسمعك وأنت تقول : كيف عرفنا أن المرجع في الثنائية هو الشاردة Mn^{2+} ؟

أقول لك : لا تقلق ، فأنت غير مطالب بهذا . هناك ثنائيات كثيرة الاستعمال ، بإمكانك أن تحفظها ، أما في التمارين تُعطى لك هذه الثنائيات . فمثلا مع نفس المؤكسد MnO_4^- نجد مرجعا آخر هو MnO_2 في وسط أقل حموضة ، ونكتب الثنائية MnO_4^- / MnO_2 .

في المخبر تتعرّف على شروط التفاعلات .

للمزيد ......

يمكن أن نقارن بين الثنائيتين MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K بواسطة كمونات الأكسدة – إرجــاع .

هذا الدرس من السنة الثانية في البرنامج القديم ، لا نخوض فيه ، لكن سأقدم لك قائمة تفيدك كثيرا في اختيار المؤكسد والمرجع المتفاعلين .

لكل ثنائية كمون يسمى الكمون النظامي (π_0) ويُقاس بالفولط .

أنت غير مُطالب بتفسير تفاعل الأكسدة – إرجاع بواسطة هذا المفهوم . أنا قصدي من هذا فقط لأجعلك قادرا مستقبلا على اختيار المؤكسد أو المرجع في محلول مائي ، حتى تتمكن من تكوين ثنائيتين وكتابة المعادلتين النصفيتين ، وبالتالي كتابة معادلة الأكسدة – إرجــاع .

الكمونـــات النظـامية لبعض الثنائيات

π_0 (فولط)	المعـــادلة النصفية	الثنائية
+ 2,87	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	F_2 / F^-
+ 2,10	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = 2H_2O$	H_2O_2 / H_2O
+ 1,71	$ClO^- + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = Cl^- + H_2O$	ClO^- / Cl^-
+ 1,49	$MnO_4^- + 8H^+_{(aq)} + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	MnO_4^- / Mn^{2+}
+ 1,42	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	Au^{3+} / Au
+ 1,36	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	Cl_2 / Cl^-
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
+ 1,23	$O_2 + 4H^+_{(aq)} + 4e^- = 2H_2O$	O_2 / H_2O
+ 1,07	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	Br_2 / Br^-
+ 0,96	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	NO_3^- / NO
+ 0,85	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	Hg^{2+} / Hg
+ 0,80	$Ag^+ + e^- = Ag$	Ag^+ / Ag
+ 0,77	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	Fe^{3+} / Fe^{2+}
+ 0,68	$O_2 + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_2O_2$	O_2 / H_2O_2
+ 053	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	I_2 / I^-
+ 0,34	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	Cu^{2+} / Cu
+ 0,15	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	Cu^{2+} / Cu^+
+ 0,15	$SO_4^{2-} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$	SO_4^{2-} / SO_2
+ 0,09	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
0,00	$2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_2$	H^+ / H_2
– 0,44	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	Fe^{2+} / Fe
– 0,74	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	Cr^{3+} / Cr
– 0,76	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	Zn^{2+} / Zn
– 1,67	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	Al^{3+} / Al
– 2,37	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	Mg^{2+} / Mg
– 3,04	$Li^+ + e^- = Li$	Li^+ / Li
– 3,17	$K^+ + e^- = K$	K^+ / K

كلما كان الكمون النظامي للثنائية مرتفعا كلما كانت القوة المؤكسدة للمؤكسد في الثنائية أكبر .
كلما كان الكمون النظامي للثنائية منخفضا كلما كانت القوة المرجعة للمرجع في الثنائية أكبر

مثلا :

المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم :

لدينا الثنائيتان MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K

$\pi_0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = + 1,49\ V$ ، $\pi_0 (K^+ / K) = - 3,17\ V$

ومنه المؤكسد MnO_4^- أقوى من المؤكسد K^+ . طبعا نتكلم عن الثنائيات المتشكلة من أفراد كيميائية موجودة بصفة محسوسة في المحلول .

المحلول المـائي لكبريتات الحديد (II) :

لدينا الثنائيتان Fe^{3+} / Fe^{2+} و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

$\pi_0 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = + 0,77V$ ، $\pi_0 (S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = + 2,10\ V$

ومنه القوة المرجعة لـ Fe^{2+} أكبر من القوة المرجعة لـ SO_4^{2-} .

كبريتات الحديد (II) (Fe^{2+},SO_4^{2-}) ، حيث أن الشاردة SO_4^{2-} غير فعالة وذلك راجع لكمون الأكسدة للثنائيتين .

تفاعل الإرجاع :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بمول واحد من البرمنغنات و5 مولات من شوارد الحديد (II) ، ثم نجمع نصفي المعادلتين :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,Fe^{2+}{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5\,Fe^{3+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

بصفة عـامة :

المعادلة النصفية للإرجـاع $\quad Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$

المعادلة النصفية للأكسدة $\quad Red_2 = Ox_2 + n_2 e^-$

بضرب المعادلة الأولى في n_2 والمعادلة الثانية في n_1 وجمعهما طرفا لطرف نتحصل على معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 = n_1 Ox_2 + n_2 Red_1$$

II - الكيميــاء الحركية

1 - تعريف

الكيميــاء الحركية (أو الحركية الكيميــائية) هي علـم يهتم ويختصّ بدراسة معدّل التغيّر في سرعة التفاعلات الكيميــائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل المحفّزة .

يمكن لجملة كيميــائية أن تتطور تحت تأثير تفــاعل أو مجموعة تفاعلات كيميــائية ، من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ، حيث يكون هذا التحوّل إما آنيا أو سريعا أو بطيئا أو بطيئا جدّا .

2 - المدة الزمنية لتحوّل كيميــائي

سريع وبطئ صفتان نسبيتــان

<< ... ماذا كان سيقول إسحــاق نيوتن عن سرعة عربته التي تجرها مجموعة من الأحصنة لــو شاهد صاروخا وهو يعبر أجواء ضيعته بضواحي لندن آنذاك ؟ طبعا لا يسعه إلا أن يقول : أن عربتي متوقفة ....>>

معنى هذا أن السرعة والبطء صفتان نسبيتــان ، فإذا ما قارنّا مدّتي حدوث ظاهرتين يمكن أن نجزم أن حدوث إحداهما أسرع أو أبطـأ من حدوث الأخرى . لكن أن نقول أن هذه الظــاهرة تحدث بسرعة أو ببطء ، فهذا يحتــاج لمرجع للسرعة والبطء . مثلا في التحولات الكيميــائية ، نقول أن التحوّل الكيميــائي سريع أو بطئ حسب التقنية التي نتابع بواسطتها هذا التحول .

التقنيات المتــاحة في برنامجنا هي :

- **قياس الناقلية**
- **المعايرة الحجمية**
- **قيــاس ضغط غــاز**
- **الملاحظة بالعين المجرّدة**

♦ من أجل متابعة تطور جملة كيميــائية خلال الزمن يجب أن نستعمل تقنية معيّنة لقيــاس مقدار متغير خلال هذا التطور ، مثل تركيز أحد المتفاعلات أو أحد النواتج .

♦ قياس مقدار فيزيــائي لا يمكن أن يكون آنيا ، بل يحتاج إلى مدة زمنية ، بحيث تتعلق هذه المدة الزمنية بالتقنية المتبعة في هذا القياس .

أمثلة

تقنية المعايرة : تدوم بعض الدقائق

قيــاس الـ pH : يدوم بعض الثواني

قيــاس ناقلية محلول أو قياس ضغط غــاز : تدوم كسرا من الثــانية

التفــاعل الكيميــائي البطيء

نقول عن تفاعل كيميــائي أنه بطئ بالنسبة لتقنية قيــاس معينة إذا كانت كمية المقدار المقــاس لا تتغير كثيرا أثنــاء عملية القيــاس . (تتغير كثيرا أو قليلا بالنسبة للكميات الابتدائية) .

التفــاعل الكيميائي السريع

نقول عن تفاعل كيميــائي أنه سريع بالنسبة لتقنية قيــاس معيّنة إذا كانت كمية المقدار المقــاس تتغير بصفة محسوسة أثناء عملية القيــاس .

ملاحظة : بعض التفاعلات الكيميــائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة . هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي 0,1 s) .

مثـال 1

ترسيب شوارد الكلور (Cl^-) بواسطة نترات الفضة (Ag^+ , NO_3^-) ، حيث أن هذا التفاعل آني (الشكل – 1) ، أي يحدث بمجرد تلاقي المتفاعلين ويحدث التفـاعل التالي : $Ag^+ + Cl^- = AgCl$

مثال 2

تفاعل محلول حمضي مثل ($HCl_{(aq)}$) مع محلول أسـاسي مثل ($NaOH_{(aq)}$) ، يحدث التفاعل التالي آنيـا : $OH^- + H_3O^+ = 2\,H_2O$



الشكل – 1 . تفاعل Ag^+ مع Cl^-

ملاحظة 2

بعض التفاعلات الكيميـائية (خـاصة في الكيميـاء العضوية) تُعتبر بطيئة إذا تـابعنا تطوّرها بتقنية النّاقلية ، وتُعتبر سريعة جدّا إذا تابعنا تطوّرها بواسطة تقنية المعايرة المتتـالية .

لنفسّر هذا : كل ما في الأمر أن عندما نستعمل تقنية الناقلية ، حيث نعلم أن هذه الطريقة تحتاج إلى كسر من الثانية لمعرفة النتيجة ، في هذه المدة التي استغرقناها في القياس لم تتغير كمية المقدار المقاس بقيمة محسوسة ، لهذا اعتبرنا التفاعل بطيئا . أما كمية المقدار المتغير فتكون محسوسة عندما نتبع تقنية المعايرة ، لأن المعايرة تستغرق مدة تُعدّ بالدقائق .

وكأني أسمعك تقول : مـا هذا الهُراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟

إليك هذا المثال البسيط :

منبع مائي يصبّ في حوض صغير . فلاح يأخذ الماء من الحوض ويذهب به محملا أياه على دوابّه حوالي 3 كم ليسقي به زرع حديقته ، بحيث يترك الحوض فارغا . لما يرجع لأخذ الماء مرة ثانية يجد الحوض على وشك الامتلاء .

اشترى هذا الفلاح جرارا واستعمله لنقل نفس الكمية من الماء لحديقته ، فلما رجع لأخذ الماء مرة ثانية وجد كميته في الحوض قليلة .

هل سيقول الفلاح أن المـاء سابقا كان يصب في الحوض بسرعة أما اليوم (بعد شراء الجرار) أصبح يصب ببطء ؟ طبعا لا .

في الحقيقة لم يتغيّر أي شيء ، وإنما التقنية تغيرت من بدائية (استعمال الدواب) إلى شبه حديثة (استعمال الجرار) .

بالنسبة للتقنية الأولى التي مدتها طويلة وجدنا كمية الماء في الحوض كبيرة ، حيث أن هذه الكمية تمثل بالنسبة لنا كمية المتغير أما بالنسبة للتقنية الثانية التي مدتها قصيرة وجدنا كمية الماء في الحوض قليلة . وهذا يتطابق مع تفاعل سريع وتفاعل بطيء .

من أجل متـابعة تطوّر جملة كيميـائية يجب دائما اختيار تقنية قيـاس ، بحيث يكون التفاعل المدروس بطيئا أو سريعا نسبة لهذه التقنية .

3 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميــائي

3 - 1 مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميــائي

نعتبر تفاعل أكسدة الحديد (Fe) بواسطة ثنــائي الأكسجين (O_2) . معادلة التفاعل هي :

$$3\ Fe_{(S)} \quad + \quad 2\ O_{2\ (g)} \quad = \quad Fe_3O_{4\ (S)}$$

من أجل متابعة تطور جملة كيميائية من حــالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ننشئ جدول التقدم ، حيث في هذا الجدول نستعمل مقدارا يعبّر عن تطوّر التفاعل يسمى **مقدار تقدّم التفاعل** (x) ويقاس بـ (mol) ، أما (x_m) هو مقدار التقدم الأعظمي .

نسخّن 3 g من خراطة الحديد حتى الاحمرار وندخلها في بوتقة تحتوي على حجم قدره 500 ml من غـاز ثنائي الأكسجين محسوبا في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة والضغط ($V_M = 22,4\,L$).

معادلة التفاعل	3 Fe +	2 O_2 =	Fe_3O_4	**التقدم**
كمية المادة في الحالة الابتدائية (t = 0)	$n(Fe)$	$n(O_2)$	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية (t)	$n(Fe)-3x$	$n(O_2)-2x$	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$n(Fe)-3x_m$	$n(O_2)-2x_m$	x_m	x_m

3 – 2 المتفاعل المحدّ

المتفاعل المحدّ هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى . فمن أجل التعرف عنه نحسب قيم x التي تعدم كمية مادة كل متفاعل . القيمة الصغرى لـ x تحدد المتفاعل المحدّ .

نحسب أولا كمية مادة كل متفاعل ، حيث M(Fe) = 56 g / mol .

$$n(Fe) = \frac{3}{56} = 5,36 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(O_2) = \frac{0,5}{22,4} = 2,23 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(Fe) - 3x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(Fe)}{3} = \frac{5,36 \times 10^{-2}}{3} = 1,78 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(O_2) - 2x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(O_2)}{2} = \frac{2,23 \times 10^{-2}}{2} = 1,11 \times 10^{-2}\ mol$$

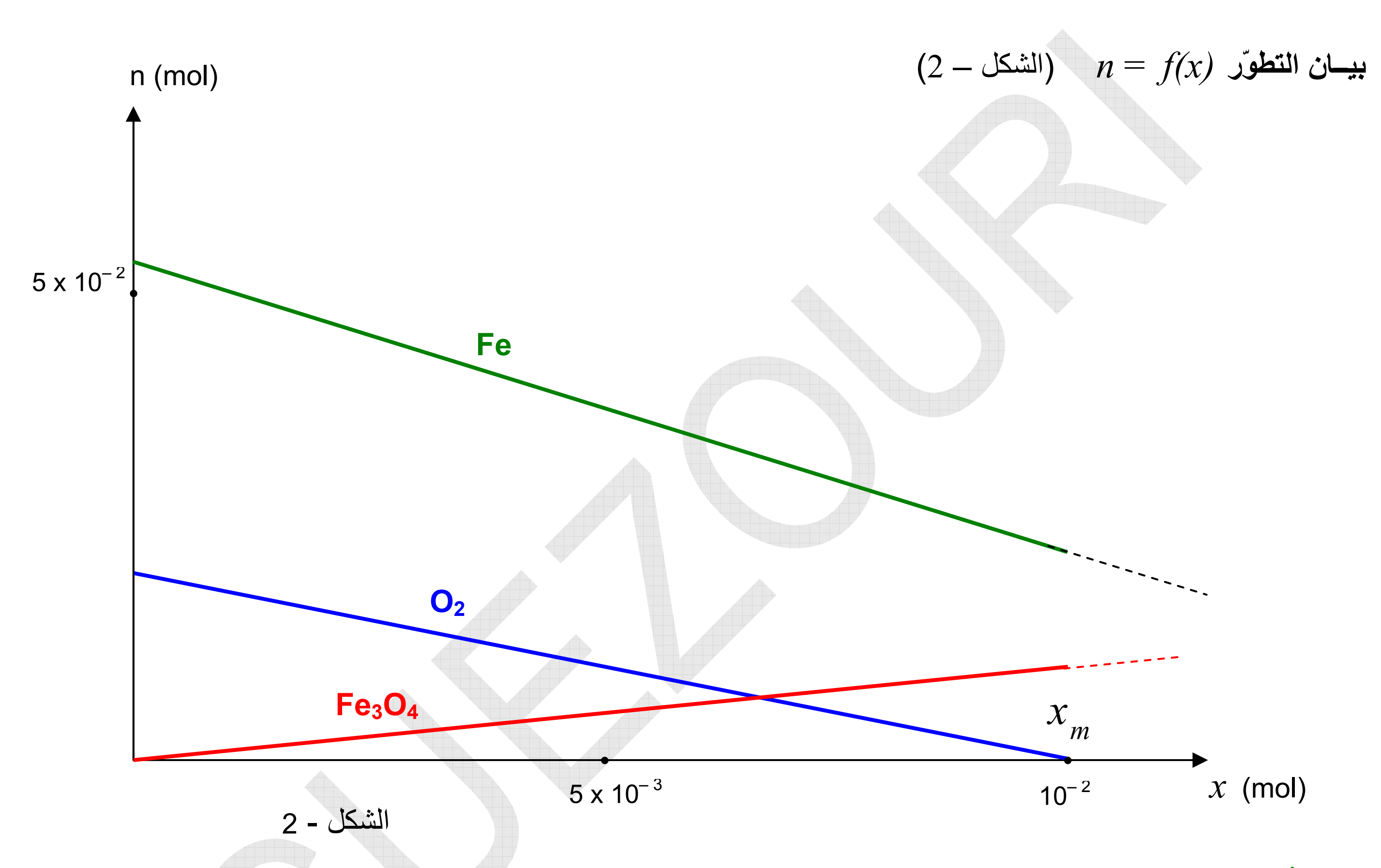
القيمة الصغيرة لـ x هي $1,11 \times 10^{-2}$ mol ، ومنه المتفاعل المحدّ هو غاز ثنائي الأكسجين . وبالتالي قيمة التقدم الأعظمي هي $x_m = 1,11 \times 10^{-2} mol$.

في الحالة النهـائية يكون لدينا :

	Fe	O_2	Fe_3O_4
كمية المادة	$n(Fe)-3x_m$ $= 5,36 \times 10^{-2} - 3 \times 1,11 \times 10^{-2}$ $= 2,03 \times 10^{-2}$ mol	$n(O_2)-2x_m$ $2,23 \times 10^{-2} - 2 \times 1,11 \times 10^{-2}$ ≈ 0	x_m $1,11 \times 10^{-2} mol$

في نهـاية التفاعل تكون دائما كمية مادة المتفاعل المحد معدومة

بيـان التطوّر $n = f(x)$ (الشكل – 2)



الشكل - 2

ملاحظة

يمكن أن نختـار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون المزيج **ستوكيومتريا** ، أي لا يوجد متفاعل محدّ .

في مثالنا السابق ، ما هي كتلة الحديد التي ندخلها في البوتقة حتى لا يبقى في نهاية التفاعل لا الحديد ولا غاز ثنـائي الأكسجين؟

لدينا $x_m = 1,11 \times 10^{-2}$ mol .

نبحث عن قيمة $n(Fe)$ التي يكون من أجلها $n(Fe)-3x_m = 0$

$$n(Fe) = 3 \times 1,11 \times 10^{-2} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(Fe) = M(Fe) \times n(Fe) = 56 \times 3,33 \times 10^{-2} = 1,86 \text{ g}$$

مراجعة (السنة الثانية)

ماذا يجب أن نعرف في درس الناقلية ؟

- **يجب أن نعرف أن وجود الشوارد في محلول مــائي ضروري لضمان الناقلية الكهربائية لهذا المحلول .**

نعلم أن للتيار الكهربائي طبيعة إلكترونية في النواقل المعدنية وطبيعة شاردية في المحاليل الشاردية ، أي أن المحلول الجزيئي لا ينقل التيار الكهربائي .

الناقلية (G) لمحلول هي مقلوب مقاومته (R) : $G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$ ، حيث تقاس G بـ $Siemens$ و R بـ Ohm ، أما شدة التيار الكهربائي (I) والتوتر الكهربائي (U) يقاسان على الترتيب بـ $Ampère$ و $Volt$

ملاحظة : لا نستعمل في قياس الناقلية مولدا للتيار المستمر ، لأنه يحلّ المحلول كهربائيا ممّا يؤثّر على الناقلية لهذا المحلول ، بل نستعمل مولدا للتيار المتناوب ، حيث (I) هو الشدة المنتجة للتيار المتناوب و (U) التوتر المنتج له . (درس التيار المتناوب مبرمج فقط لشعبة الرياضيات والتقني رياضي في السنة الثانية) .

- **يجب أن نعرف العلاقة بين ناقلية محلول (G) وناقليته النوعية (σ) والعوامل المتعلّقة بخليّة القيــاس .**

لدينا : $G = K\,\sigma$ ، حيث σ هي الناقلية النوعية وتقاس بـ $S.m^{-1}$ و K هو ثابت خليّة القيــاس : $K = \frac{S}{L}$ ، حيث :

S : سطح إحدى صفيحتي الخلية (m^2) و L : البعد بين الصفيحتين (m) . وحدة K هي (m)

- **يجب حُسن استغلال الرسم البيــاني الذي يُعطي تغيرات الناقلية بدلالة التركيز $G = f(C)$ من أجل تحديد التركيز المجهول لمحلول . الرسم البياني يكون عبارة عن خط مستقيم في حالة محلول تركيزه محصور بين $10^{-3}\ mol/l$ و $10^{-2}\ mol/l$**

مثال :

نريد تحديد التركيز المولي لمحلول (S) لكلور البوتــاسيوم $(K^+_{aq}\ ,\ Cl^-_{aq})$. من أجل هذا نحضّر انطلاقا من محلول آخر لكلور البوتاسيوم (S_0) تركيزه $C_0 = 10^{-2}\ mol/l$ محاليل أخرى S_1 ، S_2 ، S_3 بواسطة التمديد تراكيزها :

$C_1 = 5\times10^{-3}\ mol/l$ ، $C_2 = 2\times10^{-3}\ mol/l$ ، $C_3 = 10^{-3}\ mol/l$

نقيس ناقلية كل هذه المحاليل بالطريقة التالية :

نثبّت التوتر بين صفيحتي الخلية $U = 1\ Volt$ ثم نغمر الخلية بالتتالي في كل المحاليل ، ومن أجل كل محلول نقيس شدة التيار ، ثم نملأ النتــائج في الجدول التالي :

المحلـول	S_0	S_1	S_2	S_3	S
$C\ (mmol/L)$	10	5	2	1	
$I\ (mA)$	1,31	0,70	0,28	0,15	0,91

1 – هل تتغيّر الناقلية لو استعملنا توترا $U' = 2\ Volt$ ؟

2 – ارسم البيــان $G = f(C)$

3 – احسب ناقلية المحلول (S) .

4 - لو فرضنا أن تركيز المحلول (S) كان 10 مرات أكبر من الذي حسبناه ، هل تكون هذه الطريقة صحيحة في حساب تركيز المحلول (S) ؟

الحل

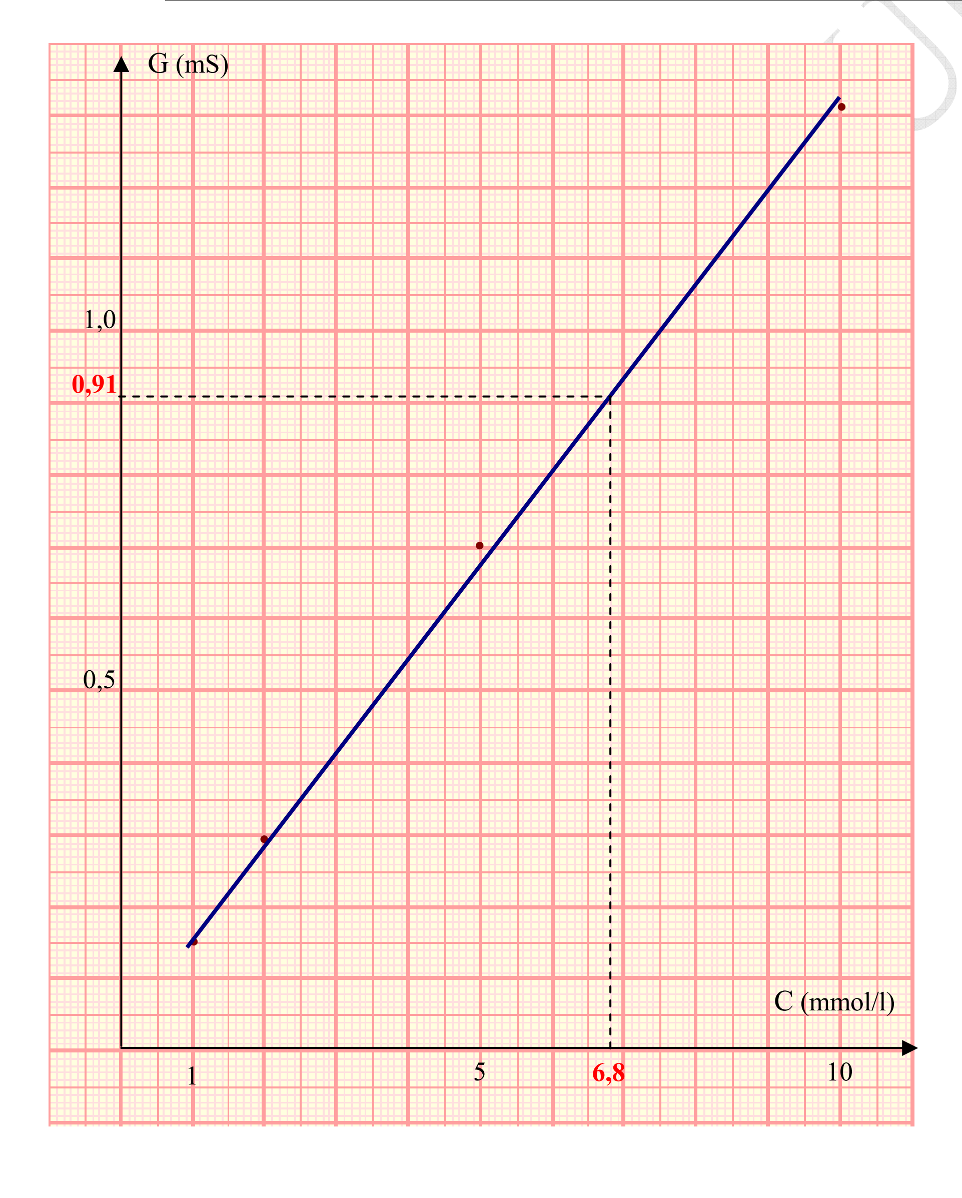
1 - لو ضاعفنا التوتر بين الصفيحتين تتضاعف كذلك شدة التيار ، بحيث تبقى الناقلية ثابتة ، لأن الناقلية هي ميزة خاصة بالجزء من المحلول المحصور بين صفيحتي الخلية .

نفس الشيء بالنسبة لناقل أومي ، عندما نزيد في قيمة التوتر المطبق بين طرفيه تزداد شدة التيار المارة به ، بحيث تبقى مقاومته R ثابتة في حدود خطية العلاقة بين التوتر وشدة التيار $R = \frac{U}{I}$.

2 - لدينا : $G = \frac{I}{U}$. نملأ جدولا به قيمتا C و G

C (mmol/L)	10	5	2	1
G (mS)	1,31	0,70	0,28	0,15

الرسم البياني $G = f(C)$ (الشكل – 3)



الشكل - 3

3 - من أجل استنتاج التركيز المولي للمحلول (S) ، نحدد قيمة ناقليته على محور التراتيب $G = 0,91S$ ثم نقوم باسقاطها على البيــان ونستنتج على محور الفواصل التركيز المولي لهذا المحلـول :

$C = 6,8\,mmol/l$

4 – يصبح التركيز المولي في هذه الحــالة

$C' = 6,8 \times 10 = 68\,mmol/l$

وهذه القيمة أكبر من $10^{-2}\,mol/l$ ، وبالتالي التناسب لا يتحقق بين الناقلية والتركيز ، أي البيان لا يكون عبارة عن مستقيم .

- **يجب أن نعرف العلاقة بين الناقلية النوعية (σ) لمحلول شاردي ممدّد والناقلية المولية الشاردية للأفراد الكيميــائية والتراكيز المولية لهذه الأفراد .**

المحلول المائي للمركب A_xB_y هو (xA^{y+} , yB^{x-}) . تُعطى الناقلية النوعية لهذا المحلول بالعلاقة التالية :

$$\sigma = \lambda_{A^{y+}}\left[A^{y+}\right] + \lambda_{B^{x-}}\left[B^{x-}\right]$$

حيث $\lambda_{A^{y+}}$ و $\lambda_{B^{x-}}$ الناقليتان النوعيتان الموليتان الشارديتان لكل من A^{y+} و B^{x-} وتقاسان بـ $(S.m^2.mol^{-1})$.

انتهت المراجعة

---

1 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميــائي بواسطة قياس الناقلية

نأخذ كمثال انحلال 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان في الماء ، حيث أن هذا التفاعل تــام وبطئ بالنسبة لتقنية المتابعة بقياس الناقلية .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Cl_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH_{(aq)} + H_3O^+ + Cl^-_{(aq)}$$

لدينا في هذا التحوّل الكيميــائي فردان كيميائيان شارديان ، هما : شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ و شاردة الكلور Cl^- .

إذن يمكن متابعة التحول بقياس الناقلية .

نضع كمية من 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان قدرها $n_0\ mol$ في كمية زائدة من الماء ، بحيث يكون حجم المزيج V .

لدينا في اللحظة t الناقلية النوعية للمحلول هي :

$$\sigma(t)=\lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]+\lambda_{Cl^-}[Cl^-] \qquad (1)$$

نُنشئ جدول التقدم

معادلة التفاعل		$R\text{-}Cl_{(aq)}$ +	$2\,H_2O_{(l)}$	= $R\text{-}OH_{(aq)}$ +	$H_3O^+{}_{(aq)}$ +	$Cl^-{}_{(aq)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة بـ (mol)				
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	$x_{max} = n_0$	$n_0 - x_{max} = 0$	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

ملاحظة : اختصارا رمزنا للجذر الألكيلي $-C_4H_9$ بـ R .

في اللحظة t يكون التقدم $x(t)$ مساويا لعدد مولات Cl^- وكذلك H_3O^+ : $x(t) = n_{Cl^-} = n_{H_3O^+}$

لدينا $\left[H_3O^+\right] = \dfrac{n_{H_3O^+}}{V}$ و $\left[Cl^-\right] = \dfrac{n_{Cl^-}}{V}$. وبالتعويض في العلاقة (1) نكتب :

$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} \frac{n_{H_3O^+}}{V} + \lambda_{Cl^-} \frac{n_{Cl^-}}{V}$$

$$\sigma(t) = \frac{x(t)}{V}\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}\right)$$

صورة عن Bordas



الشكل- 4 . جهــاز قياس الناقلية

نضع $K = \left(\frac{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}{V}\right)$ و هو ثابت بالنسبة لمحلول واحد ، وبالتــالي :

$$\sigma(t) = K.x(t) \qquad (2)$$

ومنه :

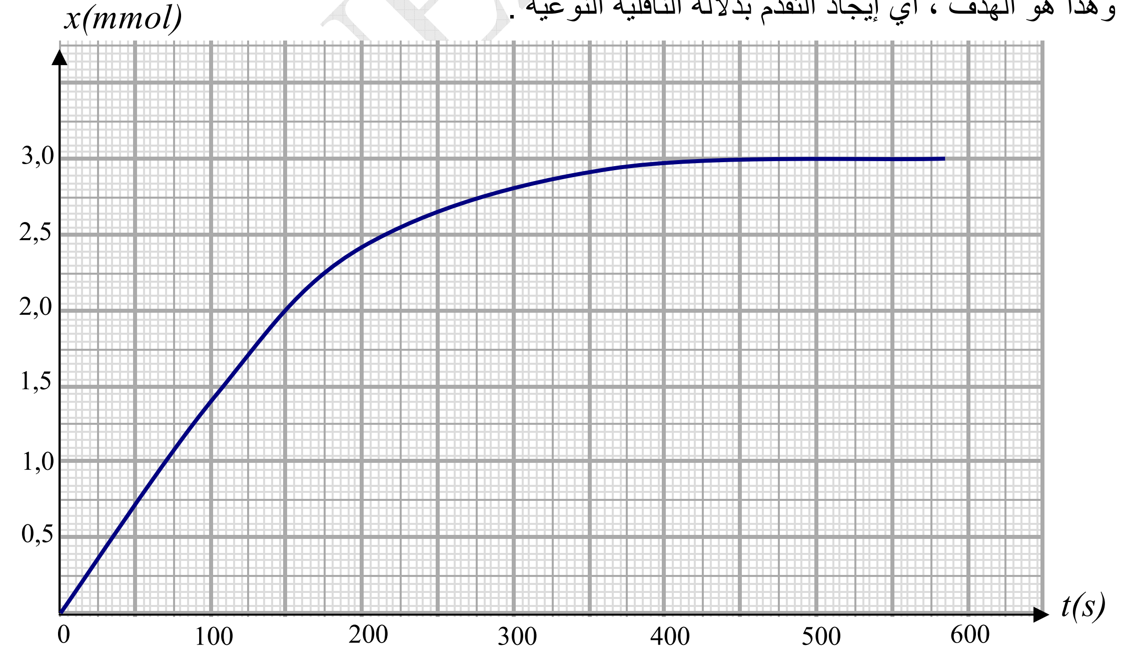
تتنــاسب الناقلية النوعية للمحلــول σ مع تقدم التفــاعل x

في نهاية التفاعل يكون لدينا $\boldsymbol{x(t) = n_0}$ ، لأن المتفاعل المحدّ هو 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان . وتكون حينذاك قيمة الناقلية النوعية المحلول هي القيمة النهــائية σ_{final} ، وبالتــالي نكتب : $\boldsymbol{\sigma(t) = Kn_0}$ ، ومنه $K = \frac{\sigma_{final}}{n_0}$

بالتعويض في العلاقة (2) نجد :

$$x(t) = \frac{n_0}{\sigma_f}\sigma(t)$$

بمعرفة n_0 و σ_f ، يُمكن تمثيل تقدم التفاعل بدلالة الزمن (الشكل – 5) ، وذلك بقياس ناقلية المحلول في كل لحظة خلال التفاعل ، وهذا هو الهدف ، أي إيجاد التقدم بدلالة الناقلية النوعية .



الشكل – 5 . الرسم البياني لتغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن بأخذ $n_0 = 3mmol$

2 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميـائي بواسطة المعـايرة

الهدف هو الكشف عن كمية مادة فرد كيميائي متفاعل أو ناتج في فترات زمنية متوالية بطريقة المعايرة الحجمية التي تعرفنا عليها في السنة المـاضية .

مثـال :

معايرة ثنـائي اليود I_2 النـاتج في تفاعل محلول يود البوتـاسيوم $(K^+_{(aq)} , I^-_{(aq)})$ مع محلول بيروكسوديكبريتات الصوديوم *(Peroxodisulfate de sodium)* ذي الصيغة $\left(2Na^+, S_2O_8^{2-}\right)$

يحدث التفاعل بين الثنائيتين Ox/Red : I_2 / I^- و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

نمزج حجمين V_1 من يود البوتاسيوم و V_2 من بيروكسوديكبريتات الصوديوم (حجم المزيج $V_T = V_1 + V_2$)

المعادلتان النصفيتـان :

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

هذا التفاعل بطيء ، بحيث يتحول النـاتج تدريجيا للون الأسمر (الشكل – 6)


t_1


$t_2 > t_1$


$t_3 > t_2$

الشكل – 6 . تحوّل الناتج تدريجيا في اللحظات t_1 ، t_2 ، t_3

للمزيد ←

ثنـائي اليود I_2 جسم صلب ، ولما نحلله في المـاء نحصل على محلول لليود $I_{2\,(aq)}$.
اللون الأسمر لناتج التفاعل سببه لون شوارد ثلاثي اليود (I_3^-) ،لأن في الحقيقة ثنائي اليود الناتج يتحلل بوجود شوارد اليود (I^-) ، بحيث يتكون معقد *(Complexe)* جزيئي بين ثنائي اليود وشاردة اليود (I^-) حسب المعادلة :
$I_2 + I^- = I_3^-$. لهذا يجب أن نستعمل زيادة من يود البوتاسيوم .
وتكون بذلك معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$3\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

نلاحظ وجود *3 moles* من شوارد I^- في المعادلة ، بحيث أن *2 moles* من أجل تكوين *1 mole* من ثنائي اليود (I_2) و *1 mole* من أجل تكوين المعقد مع ثنائي اليود الناتج .
نلاحظ أن عدد مولات ثنائي اليود الناتج هو نفس عدد مولات المعقد (I_3^-) ، وبالتالي معايرة (I_3^-) تؤول لمعايرة I_2 ، لهذا لا مانع أن نكتب في معادلة الأكسدة – إرجاع I_2 بدل I_3^- .

طريقة المعـايرة :

نأخذ في كأس حجما V من المزيج المتفاعل في اللحظة (t) ونغمره في الثلج المهشّم أو نضيف له الماء المقطر البارد ، وذلك من أجل توقيف التفاعل (تقدم هذا التفاعل شبه منعدم في البرودة) .

لا يمكن أن نعاير ثنائي اليود وهو يتشكل في نفس الوقت ، لهذا يجب توقيف التفاعل .

نملأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم *(Thiosulfate de sodium)* ، الذي صيغته $(2\,Na^+_{(aq)} , S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ ، وهو المحلول الذي نعاير به في هذه العملية ، تركيزه المولي (C) .

نضيف تدريجيا هذا المحلول للكأس ، ولمــا يكاد يختفي اللون الأسمر نضيف للمزيج صمغ النشا (*Empois d'amidon*) ، فيصبح لون المزيج أزرق داكن .

نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق ، حينذاك نكون قد صببنا حجما V_E من هذا المحلول ، وهو الحجم اللازم للتكافؤ ($V_{Equivalence}$)

يمكن إضافة مادة الثيودان (*Thiodène*) بدلا من صمغ النشــا .

تنبيه : لا نضيف صمغ النشــا قبل المعايرة ، لأننا لو فعلنــا ذلك فإن المركب الذي ينتج عن ثنــائي اليود مع صمغ النشا بكمية كبيرة يؤثر ببطء شديد على شوارد الثيوكبريتات ، وهذا يؤدي إلى خطأ في المعايرة !

لكن في نصوص التمارين يمكن أن تجد العبارة : << نضيف للكأس صمغ النشا ونعاير ...>> وذلك اختصارا للنص فقط .

للمزيد ←

- النشا هو بوليمر(Polymère) للغليكوز ، أي هو ناتج ترابط جزيئات الكليكوز مع بعضها ، بحيث تكون فيه اللبنة (Motif) ذات شكل لولبي . اللون الأزرق الداكن ناتج عن تعلّق جزيئات ثنائي اليود داخل الأشكال اللولبية للنشا .
لا يمكن لثنائي اليود الارتباط داخل النشا إلا في البرودة وفي وسط معتدل أو حمضي .
- إذا سخنا المزيج أو أضفنا له محلولا أساسيا ، فإن اللون الأزرق يختفي تلقائيا .
- نحضر في المخبر صمغ النشا كما يلي :
مثلا نريد تحضير محلول بـ 5% ، نحل 5 g من النشا في 100 mL من الماء المقطر ، ثم نضيف هذا المحلول إلى 900 mL من الماء الساخن (في درجة الغليان) . نبرد الناتج ثم نقوم بترشيحه ، فيكون الناتج هو صمغ النشا .
بنفس الطريقة نحضر صمغ النشا بـ 1% باستعمال 0,1g من النشا ، وإذا استعملنا 10g نكون قد حضرناه بـ 10 % .
- مادة الثيودان هي النشا ممزوج مع مـادة البولة (L'urée) .

معادلة تفــاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع ثنائي اليود :

الثنائيتان Ox/Rd همــا : I_2 / I^- و $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$. ($S_4O_6^{2-}$ هي شاردة *Tétrathionate*)

المعادلتان النصفيتان :

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$$

معادلة الأكسدة – إرجــاع :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

جدول تقدّم تفــاعل المعايرة :

معادلة التفاعل	$2\,S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ +	$I_{2(aq)}$ =	$2\,I^-{}_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}$	
حالة الجملة	التقدم	كمية المــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\,(S_2O_3^{\,2-})_E$	$n(I_2)$	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$n\,(S_2O_3^{\,2-})_E - 2\,x_{max} = 0$	$n(I_2) - x_{max} = 0$	$2\,x_{max}$	x_{max}

المتفاعل المحد في هذا التفاعل قبل التكافؤ هو شوارد الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$) .

عند التكافؤ يكون لدينا :

$$n(S_2O_3{}^{2-})_E - 2\,x_{max} = 0 \qquad (1)$$

$$n(I_2) - x_{max} = 0 \qquad (2)$$

من العلاقة (1) نستخرج عبـارة x_{max} ونعوّضـها في العلاقة (2) ، نجد : $n(I_2)=\frac{1}{2}n(S_2O_3{}^{2-})$.

ولدينا $n(S_2O_3{}^{2-}) = C\,V_E$ ، ومنه : $n'(I_2)=0,5\,CV_E$

هذه الكمية من ثنائي اليود موجودة في الحجم V من المزيج (الذي عايرناه) ، أما في المزيج المتفاعل يوجد $n(I_2)=\frac{1}{2}\frac{V_T}{V}CV_E$

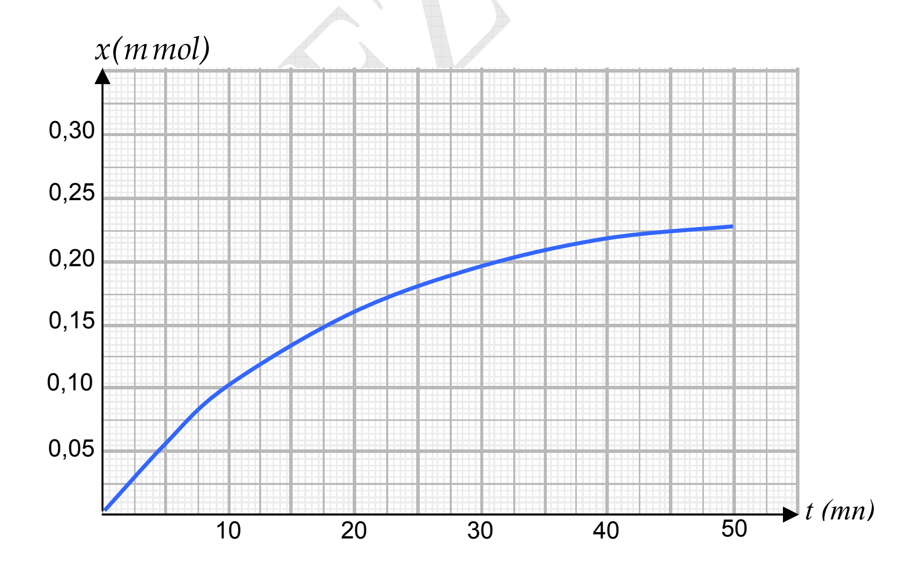
جدول تقدم تفاعل شوارد بيروكسو ديكبريتات مع شوارد اليود (التفاعل الذي ندرسه) :

معادلة التفاعل	$2\,I^-{}_{(aq)}$ + $S_2O_8{}^{2-}{}_{(aq)}$ = $I_{2(aq)}$ + $2\,SO_4{}^{2-}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n(I^-)_0$	$n(S_2O_8{}^{2-})_0$	0	0
الحالة الإنتقالية	$x(t)$	$n(I^-)_0-2x(t)$	$n(S_2O_8{}^{2-})_0-x(t)$	$x(t)$	$2x(t)$

$x(t)$ هو كمية مـادة ثنـائي اليود في اللحظة (t) ، وبالتالي $x(t)=\frac{1}{2}\frac{V_T}{V}CV_E$

وهذا هو الهدف ، أي إيجاد التقدم بدلالة الحجم V_E

نكرر تجربة المعايرة في لحظات مختلفة بإتباع نفس الطريقة السابقة ، فنتمكن بذلك من رسم البيان $x = f(t)$ (الشكل – 7)



الشكل – 7 . تغيرات عدد مولات ثنائي اليود [أو $x(t)$] بدلالة الزمن

3 – مفهوم السرعة في التحولات الكيميـائية

3 – 1 - سرعة تشكل فرد كيميـائي

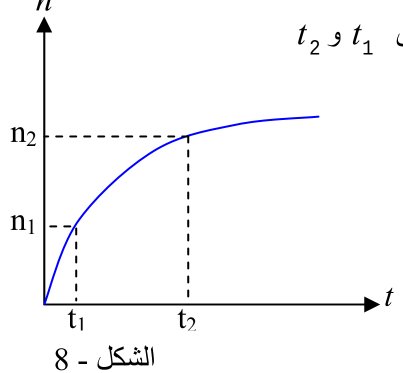
الفرد الكيميـائي المتشكل هو أحد النواتج .

ليكن n_1 كمية المادة المتشكلة من النوع الكيميائي في اللحظة t_1 و n_2 كمية المادة المتشكلة في اللحظة t_2 . نسمي النسبة :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

السرعة المتوسطة لتشكل الفرد الكيميائي بين اللحظتين t_1 و t_2

انظر للشكل – 8 .



الشكل - 8

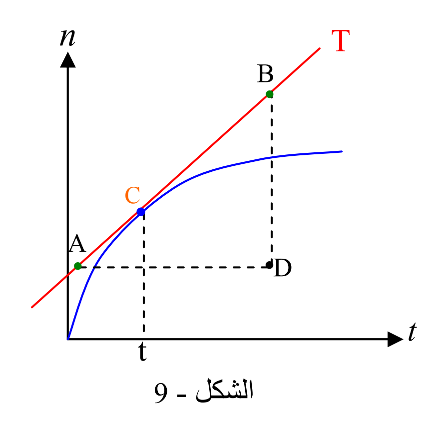
عندما يقترب t_2 من t_1 تؤول السرعة المتوسطة إلى قيمة **السرعة اللحظية** (v) ، وهي مشتق عدد المولات n بالنسبة للزمن .

$$v = \frac{dn}{dt}$$

تمثل السرعة اللحظية ميل المماس T للمنحنى $n = f(t)$ في الشكل - 9 في النقطة (C) من البيان التي فاصلتها (t) .

من أجل تحديد السرعة اللحظية نختار نقطتين كيفيتين من المماس T ونحسب معامل توجيهه الذي يمثل السرعة اللحظية $v = \frac{BD}{AD}$. انظر للشكل – 9 .

إذا كانت وحدة n هي mol ووحدة t هي الساعة ، تكون وحدة السرعة mol/h .



الشكل - 9

3 – 2 - سرعة اختفاء فرد كيميائي

الفرد الكيميائي الذي يختفي هو أحد المتفاعلات ، فإذا كانت كمية مادته في اللحظة t_1 هي n_1 وفي اللحظة t_2 هي n_2 ، تكون السرعة المتوسطة لاختفاء هذا الفرد هي :

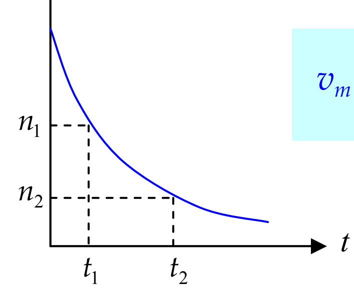
$$v_m = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$$

الإشارة $(-)$ معناها اختفاء الفرد الكيميائي .

أما السرعة اللحظية لاختفاء الفرد الكيميائي فهي مشتق كمية المادة بالنسبة للزمن :

$$v = -\frac{dn}{dt}$$

ونحصل عليها بنفس الطريقة السابقة (طريقة المماس) .



ملاحظة : السرعة قيمة موجبة دائما ، فهنا الميل أو Δn سالب ولما يُضرب في الإشارة $(-)$ تصبح قيمة السرعة موجبة .

3 – 3 - السرعة الحجمية لتشكّل أو اختفاء نوع كيميائي

ليكن التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

نعرف السرعة الحجمية لتشكل واختفاء الأنواع الكيميائية كما يلي ، حيث V هو حجم المزيج و n كمية مادة النوع الكيميائي :

$v_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}$ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي A

$v_B = -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt}$ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي B

$v_C = \frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt}$ السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C

$v_D = \frac{1}{V}\frac{dn_D}{dt}$ السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي D

بما أن الحجم V ثابت أثناء التفاعل ، إذن يمكن كتابة السرعة على الشكل : $v = \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt}$ ، ولدينا $\frac{n}{V} = C$ ، وبالتالي : $v = \frac{dC}{dt}$

3 – 4 - العلاقة بين هذه السرعـات

حسب معاملات معادلة التفاعل α ، β ، γ ، δ ، فإن كميات المادة المختفية من المتفاعلات والناتجة من النواتج تُكتب خلال المدة Δt على الشكل : $-\frac{\Delta n_A}{\alpha} = -\frac{\Delta n_B}{\beta} = \frac{\Delta n_C}{\gamma} = \frac{\Delta n_D}{\delta}$ ، وبالتقسيم على Δt نكتب :

$-\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta}\frac{\Delta n_B}{\Delta t} = -\frac{1}{\gamma}\frac{\Delta n_C}{\Delta t} = -\frac{1}{\delta}\frac{\Delta n_D}{\Delta t}$ ، وعندما تنتهي Δt إلى الصفر فإن $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ تنتهي إلى $\frac{dn}{dt}$ ، وبالتالي :

$$\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

ملاحظة

نستفيد خاصة من هذه العلاقة في تحديد سرعة تشكل أو اختفاء كل الأنواع الكيميائية في تحول كيميائي إذا علمنا سرعة نوع كيميائي واحد فقط .

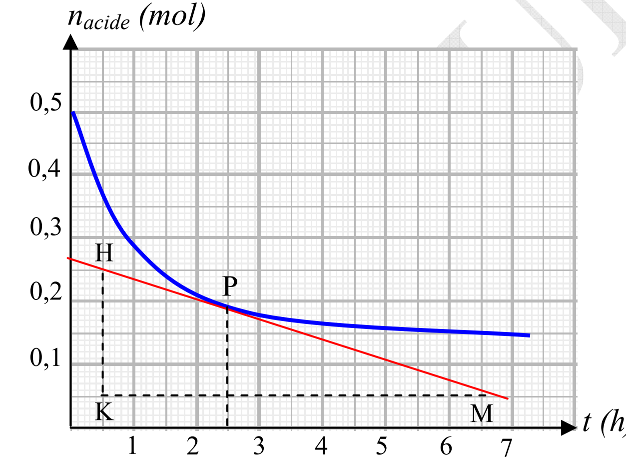
مثال : نمزج في اللحظة $t = 0$ 0,5 mol من حمض الإيثانويك مع كمية من *Propan-2-ol* . نمثل في البيان تغيرات كمية مادة الحمض المتبقية بدلالة الزمن $n_{acide} = f(t)$.

معادلة التفاعل : $CH_3-COOH + C_3H_7-OH = CH_3-COO-C_3H_7 + H_2O$

اوجد من البيان سرعة اختفاء الحمض في اللحظة $t = 2,5\ h$ واستنتج سرعة تشكل النوع $(CH_3\text{-}COO\text{-}C_3H_7)$ في نفس اللحظة .

للعلم ، إن تفاعل كحول مع حمض كربوكسيلي يُعطينا مركبا عضويا يسمى أستر (الوحدة 6) وكذلك الماء .

الحل :



نرسم المماس للبيان في النقطة P التي فاصلتها $t_P = 2,5h$ ، ثم نحسب معامل توجيه هذا المماس ، وهو الذي يمثل سرعة اختفاء الحمض في اللحظة t_P . $a = -\frac{HK}{KM}$

$$v_{acide} = -\frac{dn_{acide}}{dt} = -(-\frac{0,2}{6}) = 0,033\,mol/h$$

لدينا في معادلة التفاعل المعاملات كلها متساوية ، أي : $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 1$ ، وبالتالي سرعة تشكل الأستر تساوي سرعة اختفاء الحمض ، $v_{ester} = 0,033\,mol/h$

3 – 5 - سرعة التفـاعل

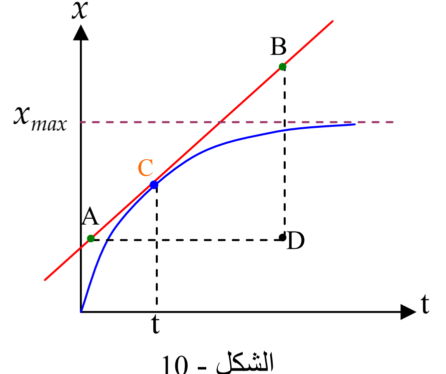
سرعة التفاعل هي مقدار تغيّر تقدّم التفاعل في المدة الزمنية dt ، وتمثل ميل المماس للمنحني $x = f(t)$ في اللحظة t . $v = \frac{dx}{dt}$

3 – 6 - السرعة الحجميّة للتفاعل

هي سرعة التفاعل في لتر من المزيج المتفاعل . $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$

حيث V هو حجم المزيج المتفاعل والذي يكون ثابتا في كل التحولات الكيميائية التي ندرسها .

إذا كانت وحدة $\frac{dx}{dt}$ هي mol/h ووحدة الحجم V هي L ، تكون وحدة السرعة الحجمية $mol.L^{-1}.h^{-1}$



الشكل - 10

وخلاصة :

$$v = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

تحديد السرعة الحجمية للتفاعل بيانيا في اللحظة t :

نحدد أولا قيمة معامل توجيه المماس للمنحنى $x = f(t)$ في نقطة التماس (C) التي

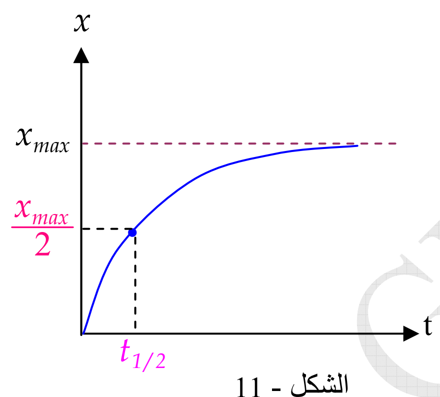
فاصلتها t ، $\frac{dx}{dt} = \frac{BD}{AD}$ (الشكل – 10) ، ثم نقسم الناتج على حجم المزيج المتفاعل (V) .

- **تنقص السرعة الحجمية للتفاعل بمرور الزمن لكي تؤول للصفر .**
- **البيان $x = f(t)$ متشابه في كل التفاعلات ، حيث يؤول إلى خط مقارب أفقي يقطع محور التراتيب في القيمة x_{max} في التفاعلات التامة وفي القيمة x_{final} في التفاعلات غير التامة .**

4 - زمن نصف التفاعل ($t_{1/2}$) :

زمن نصف التفاعل هو المدة التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمة التقدم الأعظمي x_{max} في تفاعل تــام . وكذلك هو المدة التي تُستهلك فيها نصف كمية مادة المتفاعل المحد . ومنه :

$$x(t_{1/2}) = \frac{1}{2} x_{max}$$



الشكل - 11

استنتاج زمن نصف التفاعل من بيان التقدم بدلالة الزمن $x = f(t)$:

نحدّد أولا التقدم الأعظمي للتفاعل x_{max} من بيان التقدم بدلالة الزمن أو من جدول قيم التقدم ، ثم نعيّن نصف هذه القيمة على محور التراتيب ، وبواسطة الإسقاط على محور الفواصل نستنتج مباشرة زمن نصف التفاعل . (الشكل – 11)

ملاحظة 1

بالنسبة لتفاعل بطئ ولم ينته ، يُمكن حساب زمن نصف التفاعل بشرط أن يتجاوز التفاعل قيمة التقدم $x = \frac{x_{max(th)}}{2}$ ، حيث $x_{max(th)}$ هي قيمة التقدم الأعظمي النظري ، والتي نحددها على أساس أن التفاعل تام .

ملاحظة 2

من كل البيانات ، مهما كان المقدار الفيزيائي الممثّل على التراتيب $y = f(t)$ يُمكن تحديد زمن نصف التفاعل ، وذلك بتقسيم القيمة العظمى للمقدار الفيزيـائي y على 2 ، ثم بالإسقاط نحدد قيمة $t_{1/2}$ على محور الزمن . يُمكن أن يكون المقدار y :

- **التقدم x**
- **كمية مادة لنوع كيميـائي متفاعل أو نوع نــاتج أو تركيز مولي**
- **الناقلية أو الناقلية النوعيّة**
- **ضغط غــاز**
- **حجم التكافؤ في المعايرة**

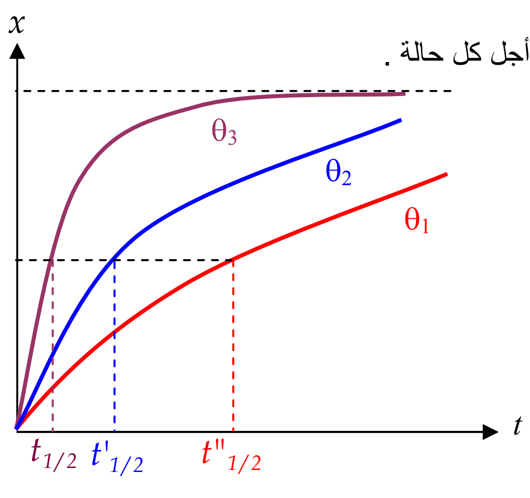
5 - العوامل الحركية المؤثرة في تفاعل كيميـائي

نسمي عاملا حركيا لتفاعل كيميـائي كل ما يغير سرعة التفاعل .

- **درجة الحرارة :**

تصبح التفاعلات الكيميـائية أسرع عندما نرفع درجة حرارتها (باستثنـاء التفاعلات الناشرة للحرارة) ، وبالتالي يقلّ زمن نصف التفــاعل $t_{1/2}$.

إذن **درجة الحرارة عــامل حركي .**



الشكل - 12

في درجات حرارة متفاوتة ، حيث $\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$ ، و تراكيز المتفاعلات نفسها من أجل كل حالة .

نلاحظ التناسب العكسي بين θ و $t_{1/2}$ في الشكل – 12 .

إذا كانت لدينا جملة كيميائية في وسط درجة حرارته θ_1 ، ثم خفضنا درجة حرارتها فجأة إلى القيمة θ_2 ، فإن سرعة التفاعل تنقص مبـاشرة . فإذا كان الفرق بين الدرجتين شاسعا يمكن اعتبـار التفاعل في الدرجة θ_2 متوقفا .

تسمى هذه العملية **سَقْي التفاعل .**

يمكن معايرة أحد الأفراد الكيميائية في المزيج ما دام التفاعل متوقفا .

- **تراكيز المتفاعلات :**

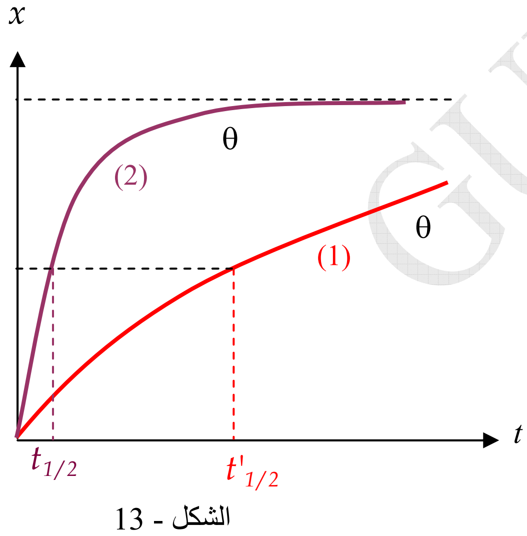
في نفس درجة الحرارة ، كلما كانت تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر في اللحظة $t = 0$.

(نقارن سرعات التفاعلات في لحظة واحدة ، ولتكن $t = 0$ مثلا) .

ملاحظة :



يتعلق التقدم الأعظمي للتفاعل فقط بالمتفاعل المحدّ .



الشكل - 13

مثلا في تفاعل شوارد اليود (I^-) مع الماء الأكسجيني (H_2O_2)

$$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = I_{2\,(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

إذا كان مثلا المتفاعل المحد هو الماء الأكسوجيني :

في البيان (1) استعملنا حجما V من الماء الأكسوجيني $[H_2O_2] = 0,2\,mol/L$

في البيان (2) استعملنا حجما V من الماء الأكسوجيني $[H_2O_2] = 0,4\,mol/L$

- **سطح الالتقاء بين المتفاعلات :**

عندما يكون المتفاعلان من طورين مختلفين (مثلا جسم صلب مع جسم منحل) ، تتعلّق سرعة التفاعل بسطح التلامس بين المتفاعلين . مثلا برادة التوتياء مع حمض كلور الهيدروجين يكون التعفاعل أسرع مما لو كان التوتياء مجزّءا .

الوساطة :

الوسيط هو نوع كيميـائي يعمل على تسريع التفاعل الكيميـائي دون التـأثير على كمية النواتج .

- نقول أن الوساطة أنهـا **متجـانسة** إذا كان الوسيط من نفس الحالة الفيزيـائية للمتفاعلات .

مثـال :

نحضّر محلولين متمـاثلين لمزيج من يود البوتاسيوم وبيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم . نضيف للمزيج الأول كمية قليلة من محلول كبريثات الحديد الثلاثي $\left(2Fe^{3+}, 3SO_4^{2-}\right)$ ، أما المزيج الثاني لا نضيف له إي شيء ، فنلاحظ أن اللون الأسمر البنّي يظهر بسرعة في المزيج الأول ، والسبب هو أن شوارد الحديد III $\left(Fe^{3+}\right)$ تلعب دور وسيط . وهنا الوسيط متجانس لأنه الوسيط محلول والمتفاعلات كذلك عبارة عن محاليل .

- نقول أن الوساطة أنهـا غير **متجـانسة** إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيـائية للمتفاعلات .

مثال :

الأكسدة الجـافة للإيثـانول (تجربة المصبـاح بدون لهب) ، استعملنا سلكا نحاسيا في درجة الاحمرار الذي يلعب دور وسيط وهو جسم صلب أما ثنائي الأكسجين وأبخرة الإيثـانول فهما غازان ، فهنا الوساطة غير متجانسة .

$$C_2H_5\text{–}OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Cu} CH_3\text{–}CHO$$

- نقول عن الوساطة أنها **إنزيمية** إذا كان الوسيط عبارة عن إنزيم . مثلا في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسائط . يُمكن مثلا تسريع التحلل الذاتي للماء الأكسوجيني $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ بواسطة بعض القطرات من الدّم .

بصفة عامة الإنزيمات عبارة عن بروتينات تحتوي في تركيبها على فجوات بمثابة مراكز فعّالة تتعلق بها المتفاعلات لتتحول كيميائيا .

تُستعمل الإنزيمـات كوسائط في صناعة مجمل المواد الغذائية (خميرة العجين ، الجبن ...)

للمزيد ←

أهمية الوسائط في الصناعة :

تعتمد الصناعة الغذائية وبعض الصناعات الأخرى في تسريع إنتاجها على العوامل الحركية في التحضير الكيميـائي ، فعامل الحرارة مكلف صناعيا ، (ارتفاع سعر البترول) ، لهذا تنصب الأبحاث حاليا نحو استعمال أنجع الوسائط الكيميائية لأنها غير مكلفة .

5 - التفسير المجهري لفعل العوامل الحركية :

نُدخل في مقيــاس غاز حجما V من غـاز ثنائي الأكسجين وحجمين $2\,V$ من غاز ثنائي الهيدروجين .

ننمذج هذا التفاعل في حــالة حدوثه بالمعادلة الكيميائية : $2\,H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} = 2\,H_2O_{\,(l)}$

في المزيج تتحرك جزيئات O_2 و جزيئات H_2 حركة عشوائية (الحركة البرونية) الناتجة عن الإهاجة الحرارية .

إن الطاقة الحركية المجهرية الناتجة عن التصادمات للجزيئات لا تكفي لانطلاق التفاعل .

لو قربنا الآن عود ثقاب مشتعل من المزيج الغازي يحدث انفجار نـاتج عن حدوث التفاعل بين O_2 و H_2 ، ونلاحظ بخارا في أسفل مقيـاس الغاز دلالة على تكوّن الماء .

ما هو دور درجة الحرارة ؟

إكساب الجزيئات (المتفاعلات) طاقة أكبر تؤدي إلى تصادمات عنيفة بين الجزيئات ، مما يؤدي إلى فك الروابط $O{=}O$ و $H\text{-}H$ وتكوين روابط جديدة $H\text{-}O\text{-}$ في الماء .

5 – 1 - التصادمات المنتجة وتواتر التصادمات :

ليس كل تصادم بين H_2 و O_2 ينتج عنه تفاعل ، بل نتكلم هنا عن التصادمات المنتجة ، أي التي تؤدي إلى فك الروابط .

نعبّر **بتواتر** التصادمات عن عدد هذه التصادمات في وحدة الزمن .

كلما كان تواتر التصادمات مرتفعا ، كان التحوّل الكيميـائي أسرع

التركيز الأكبر للمتفاعلات يزيد من احتمال التصادمات المنتجة .

يتناسب تواتر التصادمات مع درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات

5 – 2 – توضيحـات عن التفسير المجهري :

أ) تصورّ مظاهرة شعبية سياسية في شارع ضيق عدد المشاركين فيها حوالي 1000 شخص ، عدد التصادمات بين المتظاهرين يكون ضئيلا لأن أولا كلهم يتحركون في نفس الجهة وثانيا لأنهم يتحركون ببطء . تصورّ عندما يتدخل بوليس مكافحة الشغب !! ويطلق الرصاص **المطـاطي** والقنابل المسيّلة للدموع ، فتزداد حرارة الشارع فيركض الناس في كل الاتجاهات ، فهنا يزداد تواتر التصادمات وتحدث التفاعلات الكيميائية (المتفاعلات هي الأشخاص سالمون والنواتج هي الضحايا والجرحى) .

تصور الآن لو كان عدد المشاركين حوالي 10 آلاف (إزداد تركيز المتفاعلات) وحدث ما حدث ... أترك لك التعليق !!

ب) نملأ كيسا غير شفاف بكريات سوداء وكريات حمراء ، ونضع على الطاولة قارورتان إحداهما تحتوي على كريات زرقاء والأخرى على كريات خضراء .

نعتبر التحوّل الكيميائي هو : ● + ● = ● + ●

نُدخل يدنا في الكيس ونخرج منه كرتين ، فإذا كانتا من نفس اللون فإن التصادم لم يحدث ، أما إذا كانت إحداهما سوداء والأخرى حمراء فإن التصادم حدث ، لكن لا ندري إن كان هذا التصادم منتجا .

نستعمل زهرة النّرد (*Un dé*) ، حيث نرميه على الطاولة ونتفق أنه مثلا إذا حصلنا على عدد أقل أو يساوي 4 فإن التصادم يكون منتجا أي حدوث التفاعل ، وبالتالي نأخذ كرتين من القارورتين (زرقاء + خضراء) ونضعهما في الكيس .

نعيد التجربة عدة مرات ، فأنت تلاحظ الآن أنه كلما حدث التفاعل تكثر الكريات الخضراء والزرقاء في الكيس ، وبالتالي ينقص احتمال إخراج كرتين إحداهما سوداء والأخرى حمراء (هنا في الواقع تبدأ سرعة التفاعل في التناقص) .

هذا ما يحدث بالضبط أثناء التحول الكيميـائي على المستوى المجهري .

ملخص الوحدة

1)تذكير:

كمية المادة	$n=\frac{m}{M}$ $n=\frac{V}{V_m}$ $n=\frac{N}{N_A}$	n: مقدرة بالمول (mol) m:مقدرة بالغرام (g) V:حجم الغاز (L) V_m:الحجم المولي (L/mol) في الشروط النظامية : V_m=22.4l/mol N: عدد الدقائق أوالذرات أو النويات ...... N_A: عدد أفوغادرو (6.023×10^{23})
التركيز المولي	$C=\frac{n}{V}$	مقدر بـ : mol/l
التركيز الكتلي	$C_m=\frac{m}{V}$	مقدر بـ: g/l
قانون الغازات	PV=nRT	P : ضغط الغاز (باسكال Pa) V: حجم الغاز(m^3) n:كمية المادة (mol) T: درجة الحرارة (كلفن k^0) R: ثابت الغازات ($8.314\ j.mol^{-1}.k^{-1}$)
الناقلية	$G=\frac{I}{U}=\sigma\times\frac{S}{L}$ $\sigma=\lambda_{M^+}[M^+]+\lambda_{M^-}[M^-]$	G: الناقلية (سيمنس s) σ: الناقلية النوعية (s/m) S:مساحة سطح الخلية(m^2) L:المسافة بين اللبوسين (m) λ:الناقلية النوعية المولية(Sm^2mol^{-1}) **ملاحظة**:التركيز مقدر بـ: mol/m^3

***) مفهوم المؤكسد:** هو كل فرد كيميائي بإمكانه كسب الكترونات

***) مفهوم المرجع :** هو كل فرد كيميائي بإمكانه فقد الكترونات .

2) المدة المستغرقة في تحول كيميائي:

2-1) التحولات السريعة: يحدث عند التلامس (يحدث آنيا)

2-2) التحولات البطيئة : يستغرق عدة ثواني ، دقائق أو ساعات

2-3) التحولات البطيئة جدا: تستغرق عدة أيام أو شهور ....

3) المتابعة الزمنية لتحول كيميائي: هناك طريقتان:

3-1) طريقة قياس الناقلية :يمكن متابعة تقدم التفاعل بواسطة قياس الناقلية G أو الناقلية النوعية σ.

3-2) طريقة المعايرة : المعايرة: هي تحديد تركيز نوع كيميائي مجهول في محلول.

التكا فؤ : نحصل على التكافؤ عندما يكون المزيج المتفاعل ستوكيومتري

معادلة تفاعل المعايرة : $aA+bB=cC+dD$

عند التكافؤ: $\boxed{\frac{n_A}{a}=\frac{n_B}{b}}$ ويكون التفاعل في هذه الحالة تفاعل تام .

4) سرعة التفاعل:

4-1) السرعة المتوسطة لتشكل نوع كيميائي: $v_m = \frac{\Delta n}{\Delta t}$

4-2) السرعة المتوسطة لإختفاء نوع كيميائي : $v_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$

ليكن لدينا تفاعل معادلته من الشكل : $aA + bB = cC + dD$

4-3) السرعة اللحظية لتشكل النوع الكيميائي C: $v = \frac{dn_C}{dt}$

4-4) السرعة اللحظية لإختفاء النوع الكيميائي A : $v = -\frac{dn_A}{dt}$

4-5) السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميائي C: $v_C = \frac{1}{V_T}.\frac{dn_C}{dt}$ حيث : V_T : الحجم الكلي للتفاعل .

4-6) السرعة الحجمية لإختفاء النوع الكيميائي A: $v_A = -\frac{1}{V_T}.\frac{dn_A}{dt}$

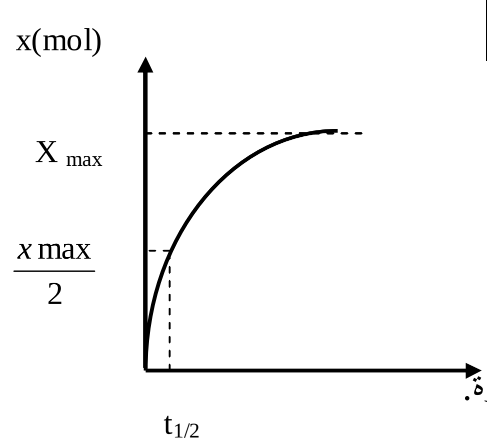
4-7) سرعة التفاعل : $v = \frac{dx}{dt}$

4 -8) السرعة الحجمية للتفاعل $v = \frac{1}{V_T}\frac{dx}{dt} = \frac{dC}{dt}$ حيث C: تركيز المحلول .

ملاحظة: وحدة سرعة التفاعل: mol/s ، وحدة السرعة الحجمية : $molL^{-1}S^{-1}$

العلاقة بين السرع: نعتبر التفاعل المنمذج بالمعادلة التالية: $aA + bB = cC + dD$

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d}$$



5) زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي : $x = \frac{x_{max}}{2}$

6) العوامل الحركية:

6-1) درجة الحرارة : الجملة تتطور أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة.

6-2) التركيز الإبتدائي: الجملة تتطور بشكل أسرع كلما زدنا في أحد تراكيز أحد المتفاعلات.

6-3) الوسيط: هو نوع كيميائي يسرع التفاعل ولكن لايدخل كطرف فيه ويوجد على عدة أنواع:

أ) وسيط متجانس : لايمكن التمييز بينه وبين باقي المتفاعلات.

ب) وسيط غير متجانس : لايكون من نفس طبيعة المتفاعلات .

جـ) وسيط أنزيمي : الأنزيمات وسائط هامة في البيولوجيا ، وفي الصناعة الغذائية تستعمل الأنزيمات في تحضير الخبز ، الحلويات ، ....

التفسير المجهري لتأثير التراكيز الإبتدائية:

الزيادة في أحد التراكيز الإبتدائية يؤدي إلى الزيادة في كمية المتفاعلات وبالتالي الزيادة في التصادمات الفعالة بين الجزيئات وبالتالي تزداد الطاقة الحركية الميكروسكوبية ، مما يؤدي إلى الزيادة في سرعة التفاعل .